

PROGRAMME

N° 531.

DES PRÉPARATIONS

CHIMIQUES ET PHARMACEUTIQUES

Effectuées dans le laboratoire de l'École supérieure de Pharmacie

DE MONTPELLIER

COMME ÉPREUVE PRATIQUE DES 3^e ET 4^e EXAMENS

et dont la discussion publique aura lieu dans la séance du 21 juin 1893

PAR

Paul OSMONT

Né à Montpellier (Hérault)

Pour obtenir le grade de Pharmacien de 1^{re} classe



MONTPELLIER

IMPRIMERIE SERRE ET RIGOME, RUE VIEILLE-INTENDANCE, 5

1893

Ecole Supérieure de Pharmacie de Montpellier.

PROFESSEURS

- MM. J.E. DIACON (I. P. ☉), DIRECTEUR. *Chimie générale.*
F. JEANJEAN (I. P. ☉)..... *Chimie analytique et Toxicologie.*
L. COURCHET (A. ☉)..... { *Histoire naturelle des médicaments.*
 Botanique.
N..... *Physique*
N..... *Pharmacie.*
-

COURS COMPLÉMENTAIRES ET AUXILIAIRES

- MM. MASSOL, chargé du cours *Physique.*
GAY, agrégé, chargé du cours... *Pharmacie galénique.*
ASTRE, chargé du cours..... *Chimie minérale.*
IMBERT, chargé du cours..... *Minéralogie et Hydrologie.*
PLANCHON, chargé du cours .. *Matière médicale.*
GAY, agrégé *Organographie.*
ASTRE, agrégé..... *Pharmacie chimique.*
-

AGRÉGÉS

- MM. G. MASSOL (A. ☉).
F. GAY. (A. ☉).
C. ASTRE (A. ☉), chargé des fonctions.
-

Secrétaire: H. GOT (I. P. ☉)

Secrétaire honoraire: F.-J. BLAISE (I. P. ☉).

NOTA.—L'Ecole de pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats, dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A MA GRAND'MÈRE

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

A TOUS MES MAÎTRES

MEIS ET AMICIS

P. OSMONT.

PROGRAMME

DES PRÉPARATIONS

CHIMIQUES ET PHARMACEUTIQUES

ACIDE CHLORHYDRIQUE PUR

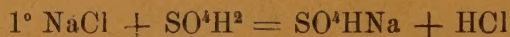
Historique.— C'est à Priestley qu'est due la découverte du gaz chlorhydrique. La solution de ce gaz paraît avoir été observée pour la première fois par Basile Valentin. Davy montra que l'acide chlorhydrique ne renferme que du chlore et de l'hydrogène, le caractère acide de ce corps y avait fait supposer la présence de l'oxygène.

D'abord nommé esprit de sel, acide marin, puis acide muriatique, le nom qu'on lui donne aujourd'hui rappelle sa composition établie par Gay-Lussac et Thénard.

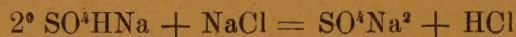
Formation et préparation.— Le chlore et l'hydrogène se combinent avec une grande facilité. Cette combinaison se produit sans contraction de volumes égaux de chlore et d'hydrogène et sous l'influence de la chaleur ou de la lumière.

La préparation de l'acide chlorhydrique dans les laboratoires aussi bien que dans l'industrie repose sur la décomposition du chlorure de sodium par l'acide sulfurique.

La réaction s'effectue en deux phases:



Si la température est suffisamment élevée, le sulfate acide de sodium décompose, à son tour, une seconde molécule de sodium en formant du sulfate neutre et une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique.



Cette dernière réaction ne s'obtient pas dans les laboratoires, la température élevée qui serait nécessaire pouvant entraîner la rupture de l'appareil qui est en verre.

Manière d'opérer.— Introduisez dans un ballon de verre muni d'un tube de sûreté le chlorure de sodium préalablement fondu et versez peu à peu, par le tube de sûreté, 10 à 11 parties d'acide sulfurique dilué. Le ballon est placé sur un fourneau et protégé de la flamme par une toile métallique. Un tube à dégagement amène le gaz dans un flacon laveur renfermant un peu d'eau, où il se débarrasse des corps étrangers.

Le gaz ainsi purifié est dirigé dans une série de flacons de Woulf, ordinairement deux, contenant la moitié de leur volume d'eau distillée. La solution du gaz chlorhydrique étant plus dense que l'eau, il vaut mieux ne pas faire plon-

ger profondément dans le liquide les tubes d'arrivée de ce gaz.

Si l'on veut obtenir une solution concentrée, il est utile de refroidir les flacons de Woulf, la combinaison de l'eau et du gaz chlorhydrique dégageant une grande quantité de chaleur.

Si les produits employés étaient purs, la solution obtenue est elle-même pure.

1° *Par la solution du commerce.* — La solution d'acide chlorhydrique du commerce de densité 1,17 abandonne de l'acide chlorhydrique gazeux quand on la chauffe. La quantité d'eau entraînée croît avec la température. On pourra recueillir l'acide chlorhydrique dans des flacons de Woulf, comme dans le cas précédent, l'eau entraînée ne présente ici aucun inconvénient.

Si l'on voulait recueillir le gaz chlorhydrique par ce procédé, on le dessècherait en le faisant passer dans un flacon laveur renfermant de l'acide sulfurique, puis dans une colonne à dessécher, et on le recueillerait sur la cuve à mercure.

Impuretés. — Dans le commerce, l'acide chlorhydrique est ordinairement préparé avec de l'acide sulfurique impur, cet acide est généralement arsenical. De plus, l'opération s'exécute dans de grands cylindres attaquables par l'acide chlorhydrique.

Les principales impuretés sont :

- 1° L'arsenic à l'état de chlorure provenant de l'acide sulfurique arsenical ;
- 2° Le fer provenant de l'action exercée par l'acide chlorhydrique sur la matière des cylindres ;
- 3° De l'acide sulfureux ;

4° De l'acide sulfurique entraîné mécaniquement.

5° Des matières fixes contenues dans l'eau.

Purification.— On pourra purifier cet acide de la manière suivante :

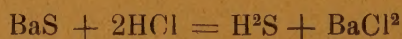
Diluez la solution commerciale jusqu'à ce que sa densité soit 1,13 environ, chauffez légèrement. Introduisez de petites portions de bioxyde de manganèse jusqu'à ce qu'on reconnaisse, à l'odeur, la présence du chlore.

L'acide sulfureux passe, par l'action du chlore, à l'état d'acide sulfurique.

Le fer passe à l'état de perchlorure. Cela fait, introduisez successivement du chlorure de baryum pour précipiter l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryum, insoluble dans les acides, et du sulfure de baryum, qui convertit le chlorure d'arsenic en sulfure d'arsenic.

L'acide chlorhydrique du commerce traité de la sorte n'a plus qu'à être distillé.

Mode de purification. — On peut plus simplement purifier la solution commerciale ramenée à 1,13 de densité, en ajoutant une petite portion de sulfure de baryum.



L'acide sulfureux est détruit par l'hydrogène sulfuré en donnant du soufre.

L'arsenic se précipite à l'état de sulfure d'arsenic.

Le perchlorure de fer est réduit à l'état de protochlorure (FeCl^2).

Le chlore est changé en acide chlorhydrique avec dépôt de soufre.

On laisse déposer et l'on décante.

On chauffe dans un appareil distillatoire la liqueur claire

et, lorsque le gaz qui se dégage cesse de noircir les sels de cuivre, on recueille dans un autre récipient l'acide chlorhydrique pur qui distille. On arrête l'opération avant que tout l'acide ait passé à la distillation.

Propriétés.— L'acide chlorhydrique gazeux est incolore. Il devient liquide sous la pression de 4 atm., — 4° sous une pression de 25 atm.

Exposé à l'air, il en absorbe l'humidité et donne un acide hydraté qui produit des fumées blanches.

L'acide chlorhydrique peut contracter trois combinaisons définies avec l'eau.

Sa solution saturée à la densité de 1,21 représente HCl , $6\text{H}^2\text{O}$.

A 1,11 de densité, HCl , $12\text{H}^2\text{O}$.

Si l'on fait bouillir cette dissolution, elle devient HCl , $16\text{H}^2\text{O}$.

La densité de l'acide chlorhydrique par rapport à l'air est égale à 1,247.

L'acide liquéfié a pour densité 1,27.

Il est sans action sur la plupart des métalloïdes. La majeure partie des métaux le décomposent à froid ou à chaud.

L'or, le platine et quelques autres sont sans action.

Le gaz chlorhydrique est très soluble dans l'eau qui en dissout à 0° 503 fois son volume.

Essai de l'acide chlorhydrique pur.— L'acide pur est incolore et volatil sans résidu (sels fixes).

Il est sans action sur le papier d'iodure de potassium amidonné et il ne décolore pas l'indigo (chlore).

Il ne décolore pas l'iodure d'amidon (acide sulfureux). Le chlorure de baryum ne produit aucun trouble (acide sulfurique).

Additionné de protochlorure d'étain et chauffé à 90°, il ne donne pas de précipité et reste incolore (arsenic).

Pharmacologie.— L'acide chlorhydrique gazeux n'est pas employé en pharmacie. Sa solution aqueuse concentrée est caustique et agit à la manière des acides sulfurique et azotique, sans avoir toutefois la même intensité d'action.

La solution d'acide chlorhydrique dilué dans l'eau ou dans l'alcool est astringente et rafraîchissante.

On en fait des collutoires, gargarismes, limonades, etc.

Elle est souvent employée pour faciliter la digestion des matières protéiques.

La solution concentrée est un poison irritant d'une grande énergie.

SULFATE DE MAGNÉSIE

Historique. — Ce sel existe dans l'eau de la mer, certaines eaux douces naturelles en renferment aussi des quantités notables, telles sont celles d'Epson en Angleterre, de Sedlitz et Pullna en Bohême.

A Stassfurth, on le rencontre cristallisé avec une molécule d'eau (kieserite) et mélangé avec du sulfate anhydre.

La présence du sulfate de magnésie dans les eaux proviendrait d'une réaction qui s'opère entre le sulfate de chaux des eaux et le carbonate de magnésie naturel.

Généralités. — L'acide sulfurique renfermant deux atomes d'hydrogène, remplaçables par un métal, nous fournira :

1° Des sulfates acides, quand un seul atome d'un métal monoatomique se substituera à un atome d'hydrogène de l'acide ;

2° Des sulfates neutres, quand deux atomes d'un métal monoatomique se substitueront aux deux atomes d'hydrogène ;

3° Des sulfates neutres, quand un seul atome d'un métal diatomique remplacera les deux atomes d'hydrogène.

C'est le cas du sulfate de magnésie.

Le magnésium, étant diatomique, remplacera les deux atomes d'H dans la formule $\text{SO}^4 \begin{array}{c} \text{—H} \\ \text{—H} \end{array}$ et sa formule sera : $\text{SO}^4\text{Mg}''$.

Préparation du sulfate de magnésie. — La préparation industrielle du sulfate de magnésie consiste à décomposer la dolomie, qui est un carbonate de chaux et de magnésie par l'acide sulfurique dilué. Dans cette opération, l'acide sulfurique déplace l'acide carbonique qui se dégage, et les bases, se substituant aux atomes d'hydrogène de l'acide, forment du sulfate de chaux et du sulfate de magnésie.

Réaction :



Quand le dégagement gazeux a cessé, on porte la liqueur à l'ébullition, on y ajoute un peu de dolomie pour saturer l'excès d'acide.

L'oxyde de fer et d'alumine qui, contenus dans le minerai, ont été dissous par l'acide sulfurique, seront précipités en ajoutant à la liqueur bouillante un peu de chaux éteinte.

Il ne reste plus qu'à filtrer et à faire cristalliser.

Purification. — Le sel du commerce renferme presque toujours un peu de fer et du chlorure de magnésium.

On précipite le fer en faisant bouillir la solution du sulfate de magnésie avec de l'hydrate de magnésie.

Le produit sera purifié par plusieurs cristallisations successives.

Propriétés. — Le sulfate de magnésie a une saveur désagréable, amère et salée. Lorsqu'il se sépare de sa solution aqueuse à la température ordinaire, il cristallise avec sept molécules d'eau. A une température plus élevée, il se dépose avec six molécules d'eau ; à 0°, avec douze molécules.

Lorsqu'on chauffe $\text{SO}^4\text{Mg} + 7\text{H}^2\text{O}$, il fond d'abord dans son eau de cristallisation, en perd ensuite six molécules et ne cède la dernière qu'à 210°.

Le sulfate de magnésie forme avec quelques sulfates des sels doubles



Caractères. — Ce sel présente tous les caractères des sels magnésiens.

Ni l'hydrogène sulfuré ni le sulfure ammonique le précipitent.

Le carbonate de soude fait naître dans ses solutions un précipité blanc floconneux.

La potasse et l'ammoniaque y forment un précipité blanc.

L'ammoniaque ne le précipite pas d'une liqueur acide ou additionnée de sels ammoniacaux.

Le phosphate sodique, additionné d'ammoniaque, forme un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien.

Cette dernière réaction peut servir au dosage de la magnésie.

Parmacologie. — Purgatif à la dose moyenne de 30 gr. Sa saveur est plus amère que celle du sulfate de soude.

Il entre dans la composition du petit-lait de Weiss.

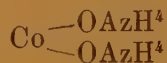
CARBONATE D'AMMONIAQUE

Le gaz carbonique sec et le gaz ammoniac peuvent se combiner dans le rapport de deux volumes du premier gaz et quatre volumes du second pour former un composé



Carbamate d'ammonium.

Ce composé ne diffère du carbonate neutre d'ammoniaque que par une molécule d'eau en moins



Carbonate neutre d'ammoniaque.

Le carbonate neutre d'ammonium n'est pas connu.

Le carbonate acide d'ammonium existe et peut s'obtenir à l'état pur en faisant passer, jusqu'à refus, un courant de gaz carbonique dans une solution aqueuse d'ammoniaque.

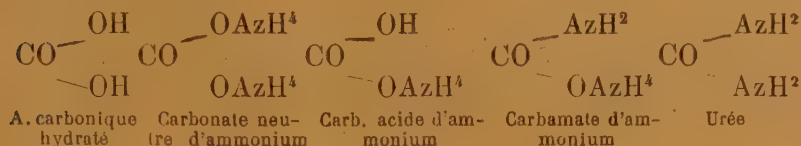
Ce sel se dépose sous forme de prismes orthorhombiques de la formule



Un composé organique, dont je ne ferai que citer le nom, et pouvant se rapprocher par sa formule de structure aux formules ci-dessus, l'urée, que l'on trouve en abondance dans l'urine.

Sa formule $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{—AzH}^2 \\ \text{—AzH}^2 \end{smallmatrix}$ représente du carbonate neutre d'ammonium, moins deux molécules d'eau.

Cette série de corps m'a paru intéressante, je les écris sur une seule ligne.



Carbonate d'ammoniaque. — Le carbonate d'ammoniaque du commerce est un sesquicarbonate et correspond à la formule



On l'obtient en chauffant dans un appareil distillatoire un mélange de trois parties de sulfate d'ammoniaque et six parties de craie. Une double décomposition s'effectue en donnant naissance à du carbonate neutre, mais ce corps est extrêmement instable et se décompose en ammoniaque et sesquicarbonate d'ammoniaque, qui vient se condenser sous la forme d'une masse neigeuse dans le ballon récipient régulièrement refroidi.

Purification. — Le sel ainsi obtenu est purifié par plusieurs distillations successives.

On doit le conserver dans des flacons bien bouchés.

Altérations. — Si l'on n'a pas eu le soin de préserver complètement le produit de l'action de l'air, une partie de l'ammoniaque se dégage en même temps qu'il se forme de l'eau et le produit finit par se changer en bicarbonate d'ammoniaque.

Caractères. — Ce composé présente les réactions des sels ammoniacaux. Quand il doit être employé en analyse, on doit le soumettre à un essai minutieux.

1° Il doit être volatil sans résidu ;

2° Sa solution ne doit rien donner par le sulfhydrate d'ammoniaque ;

3° La solution sursaturée par l'acide azotique ne doit pas précipiter par l'azotate de baryte ni par l'azotate d'argent.

Pharmacologie. — Le sesquicarbonate d'ammoniaque est un des médicaments les plus anciennement connus. Il peut être utilisé comme émétique.

Appliqué sur la peau, il provoque une vive irritation et par un contact prolongé il détermine la vésication.

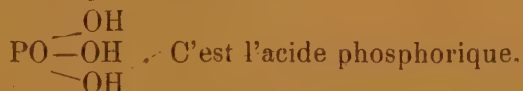
Le sel volatil anglais, que l'on obtient en mélangeant deux grammes de sel ammoniac et trois grammes de carbonate de potasse, n'est autre que du carbonate d'ammoniaque.

ACIDE PHOSPHORIQUE MÉDICINAL

Généralités sur les acides phosphoriques. — Projetons dans de l'eau froide, par petites portions, de l'anhydride phosphorique, en évitant toute élévation de température, chaque quantité d'anhydride produira, au contact de l'eau, un bouillonnement analogue à celui d'un fer rouge et la solution ren-

fermera un acide qui a pour composition : $\text{PO} \begin{array}{c} \text{---O} \\ \text{---OH} \end{array}$. On le nomme acide méta-phosphorique.

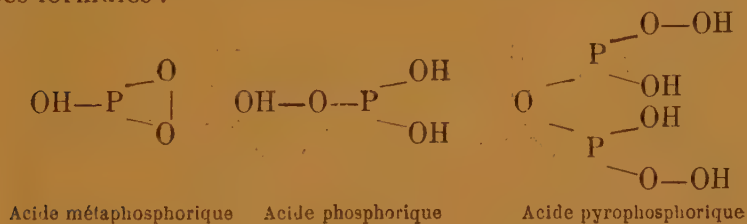
Si nous soumettons cette solution à une ébullition prolongée, nous obtiendrons un acide différent, dont la composition est représentée par la formule :



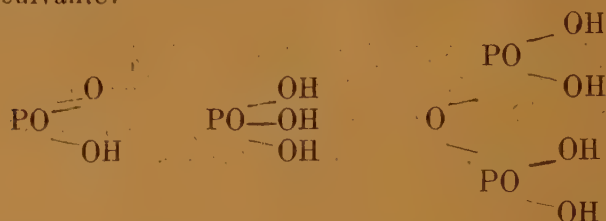
Th. Graham a montré qu'il existe une troisième modification de l'acide phosphorique, l'acide pyrophosphorique. Ces trois acides diffèrent par leur capacité de saturation.

En exprimant leur constitution, nous pourrions envisager le phosphore comme triatomique ou pentatomique.

Dans le cas où P serait triatomique, nous pourrions écrire ces formules :



En considérant P comme pentatomique, il faut admettre le radical PO (phosphoryle) comme triatomique. En effet, deux atomicités du phosphore pentatomique sont saturées par un atome d'oxygène diatomique, il reste 3 atomicités libres ($P^v=O$)". Nous pourrions alors écrire les formules sous la forme suivante:



Acide métaphosphorique Acide phosphorique Acide pyrophosphorique

L'acide pyrophosphorique est tétrabasique.

L'acide métaphosphorique, qui ne renferme qu'un groupement OH soudé au radical PO, est monobasique et l'acide phosphorique tribasique.

On connaît, en effet, des sels acides et des sels mixtes de l'acide pyrophosphorique, des métaphosphates qui se forment par neutralisation directe de l'acide et des phosphates neutres, bi et monométalliques.

Fleitmann et Henneberg ont particulièrement étudié les diverses modifications des acides phosphoriques. Les plus intéressantes se rattachent aux métaphosphates, dont ils constituent des modifications polymériques.

L'acide métaphosphorique possède un isomère, l'acide monométaphosphorique.

Voici la liste des mieux connus :

PO^3H Acide monométaphosphorique (cet acide ne présente pas les phénomènes de polymérisation).

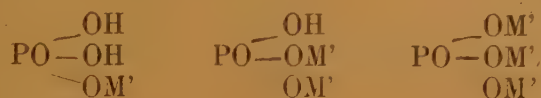
2 $\text{PO}^3\text{H}=\text{P}^2\text{O}^6\text{H}^2$ Acide dimétaphosphorique.

3 $\text{PO}^3\text{H}=\text{P}^3\text{O}^9\text{H}^3$ — trimétaphosphorique.

4 $\text{PO}^3\text{H}=\text{P}^4\text{O}^{12}\text{H}^4$ — tétramétaphosphorique.

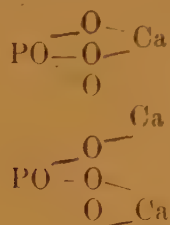
6 $\text{PO}^3\text{H}=\text{P}^6\text{O}^{18}\text{H}^6$ — hexamétaphosphorique.

L'acide phosphorique étant tribasique donnera 3 séries de sels correspondant aux formules:



Les phosphates des métaux diatomiques exigeront 2 molécules d'acide phosphorique.

Ainsi, le phosphate tricalcique aura pour formule



Le phosphate dicalcique $(\text{PO}^4)^2\text{H}^2\text{Ca}^2$.

Le phosphate monocalcique $(\text{PO}^4)^2\text{H}^4\text{Ca}$.

Action de la chaleur sur les phosphates tri, bi et monométalliques. — Une température élevée et suffisamment prolongée modifiera ces sels différemment:

1° Les sels monométalliques seront transformés en métaphosphates;

2° Les sels dimétalliques en pyrophosphates;

3° Les sels neutres ne seront pas modifiés.

Inversement, on passera des méta et pyrophosphates aux phosphates ordinaires, par fixation d'eau ou d'un oxyde.

Préparation de l'acide phosphorique. — La méthode que j'ai suivie est celle indiquée dans nos travaux pratiques de première année.

Manière d'opérer.— Introduire dans une cornue de verre, munie d'une tubulure bouchant à l'émeri, 60 gr. d'acide azotique ordinaire, auquel on ajoute 10 c. c. d'eau et 10 gr. de phosphore rouge divisés en 6 ou 7 fragments. Engagez le col de la cornue dans un ballon de verre en évitant l'emploi des bouchons et disposez la panse sur un bain de sable. Le ballon sera refroidi par un écoulement d'eau continu.

Chauffez très doucement jusqu'à l'attaque. Des vapeurs rutilantes apparaissent, le phosphore s'oxyde aux dépens de l'acide azotique. Diminuer le feu si l'action est trop vive.

Il faut avoir soin de cohober de temps en temps le liquide distillé, afin d'éviter la deshydratation de l'acide azotique, l'oxydation serait trop rapide, le phosphore pourrait s'enflammer. Si l'on opérait avec du phosphore blanc, l'opération serait dans ce cas excessivement dangereuse.

Quand le phosphore aura disparu, cohobez une dernière fois, afin d'assurer l'oxydation de l'acide phosphoreux résultant d'une oxydation incomplète et distillez presque complètement le contenu de la cornue.

Le produit de la distillation est évaporé dans une capsule de platine jusqu'à consistance sirupeuse, afin de chasser la totalité d'acide azotique. On a dès lors l'acide phosphorique pur.

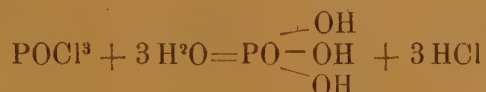
Pour obtenir l'acide officinal, j'ai étendu d'eau jusqu'à ce que le mélange ait marqué 1,35 au densimètre.

Par l'eau et le perchlorure de phosphore. — On peut également obtenir l'acide phosphorique en projetant dans l'eau de petits fragments de perchlorure de phosphore.

La réaction s'effectue en 2 phases:



L'oxychlorure réagit à son tour sur l'eau en excès en produisant des bouillonnements, il engendre alors de l'acide phosphorique et de l'acide chlorhydrique :



Le produit est évaporé comme précédemment jusqu'à consistance sirupeuse et dans une capsule de platine, afin d'éviter l'action de l'acide phosphorique sur l'émail des capsules.

Propriétés et caractères. — L'acide phosphorique cristallise sous forme de cristaux prismatiques.

Exposés à l'air, ces cristaux en attirent l'humidité et tombent en déliquescence.

1° La solution aqueuse d'acide phosphorique ne précipite pas l'albumine (caract. dist. d'avec l'acide métaphosphorique).

2° Le chlorure de baryum ne donne un précipité que si la liqueur a été préalablement neutralisée par l'ammoniaque.

3° La solution neutralisée donne avec l'azotate d'argent un précipité jaune qui est du phosphate triargentique (caract. distinctif d'avec l'acide pyrophosphorique).

Pharmacologie. — L'acide phosphorique est plus employé sous forme de combinaison qu'à l'état libre. Concentré, il est caustique. Étendu d'eau il passe pour moins irritant que les autres acides minéraux. On en prépare une limonade phosphorique et un sirop d'acide phosphorique.

MONOSULFURE DE POTASSIUM

On connaît cinq combinaisons du soufre et du potassium, représentées par les formules :



La première et la dernière sont les mieux connues.

Préparation. — Plusieurs moyens nous permettent d'obtenir le monosulfure de potassium.

1° Par l'hydrate de potasse et l'hydrogène sulfuré; c'est la méthode que j'ai suivie.

On opère avec une solution concentrée de potasse, que l'on divise en deux parties égales. Une partie est traitée par un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à saturation. Il se forme.



Si on mélange à cette liqueur renfermant du sulfhydrate de potassium la seconde moitié de la solution de potasse, le sulfhydrate réagira sur l'hydrate alcalin pour donner du monosulfure.



Le mélange abandonné à lui-même laissera déposer des cristaux de monosulfure de potassium à 9 molécules d'eau.

Remarque. — En pratique, il est préférable de faire intervenir un léger excès de potasse dans la deuxième partie de

l'opération, afin d'absorber l'hydrogène sulfuré retenu par la dissolution de sulfhydrate de potasse.

L'hydrogène sulfuré possède, en effet, la propriété de se combiner avec certains sulfures pour les convertir en sulfhydrates.



2° *Par le sulfate de potasse et le charbon.* — L'opération consiste à chauffer au rouge dans un creuset bien couvert un mélange de trois parties de sulfate de potasse et une partie de charbon. Le sulfate de potasse est réduit et se transforme en monosulfure de potassium :



Le monosulfure ainsi obtenu est plus impur que dans le cas précédent.

On laisse refroidir en vase clos, reprendre le contenu par l'eau, faire évaporer et laisser cristalliser.

Remarque. — Lorsque la réduction s'est opérée en présence d'un excès de charbon, la masse que l'on obtient se trouve dans un état de division extrême. Elle peut s'enflammer spontanément à l'air.

Ce produit est connu sous le nom de pyrophore de Gay-Lussac.

Propriétés. — Le monosulfure de potassium se dépose difficilement du sein de sa liqueur. Les cristaux ont une saveur désagréable et l'odeur des œufs pourris. Leur solution est très alcaline, elle s'altère au contact de l'air en se transformant en hyposulfite de potassium. De plus, comme toutes les solutions de sulfure, elle se change partiellement en polysulfure.

La théorie de cette transformation est la suivante :

L'acide carbonique de l'atmosphère dégage de l'hydrogène sulfuré de la solution, qui, décomposé par l'oxygène de l'air, met en liberté du soufre que la liqueur dissout :



Essai. — On constate la pureté du monosulfure de potassium en versant un acide dans sa dissolution, qui ne doit pas se troubler. Ce caractère distingue les sulfures des polysulfures. Toutefois, une légère opalescence apparaît presque toujours, car il est difficile que la dissolution ne contienne pas des traces de polysulfure.

Caractères. — Tous les sels métalliques, exception faite des alcalins et alcalino-terreux, sont précipités par le monosulfure de potassium.

Les acides en dégagent de l'hydrogène sulfuré sans dépôt de soufre.

Le nitro-prussiate de soude donne une coloration violette dans les dissolutions de monosulfure de potassium.

ACIDE OXALIQUE

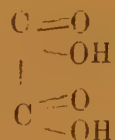
Etat naturel. — Cet acide se rencontre dans un grand nombre de végétaux. L'oseille le renferme à l'état d'oxalate acide de potassium.

Les plantes marines servant à l'extraction de la soude le renferment également (oxalate de soude) ; on le rencontre aussi dans l'économie animale, les urines laissent quelquefois déposer des cristaux d'oxalate de calcium, enfin les calculs muraux ne sont autres que des agglomérations de cristaux de ce sel.

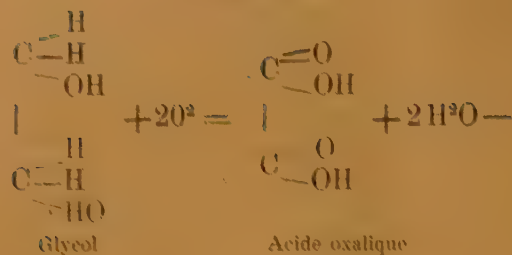
Généralités. — L'acide oxalique est bibasique et peut donner lieu à deux séries de sels :

Les sels acides et les sels neutres.

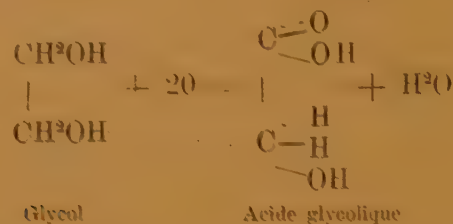
Sa formule de constitution représente deux groupements acides $\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{—OH} \end{array}$ unis entre eux par l'atomicité libre du carbone.



Cet acide peut être considéré comme dérivant du glycol ordinaire (alcool diatomique) par oxydation complète.

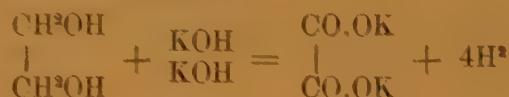


Une oxydation incomplète donnerait un composé à la fois acide et alcool, intermédiaire entre le glycol et l'acide oxalique.



On transforme le glycol en acide oxalique en le chauffant avec de l'acide azotique ordinaire. Il se dégage des torrents de vapeurs rouges et la liqueur, après refroidissement, laisse déposer des cristaux d'acide oxalique.

La potasse, chauffée avec le glycol à 250°, donne également de l'oxalate de potasse.



L'hydrogène qui se dégage est pur.

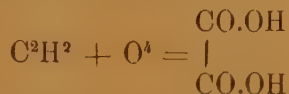
Ces réactions établissent entre le glycol et les acides glycolique et oxalique des relations analogues à celles qui existent entre l'alcool éthylique et l'acide acétique.

Préparation. — Synthèse. — Dreschel a réalisé la synthèse de l'acide oxalique en faisant passer un courant d'acide car-

bonique sur du sodium disséminé dans du sable quartzeux, chauffé à 350°.



Berthelot l'a obtenu en oxydant dans certaines conditions d'acétylène.



Préparation industrielle. — On l'obtient dans les arts par deux procédés :

1° Par l'oxydation des mélasses de qualité inférieure à l'aide de l'acide azotique.

Dans cette opération, on obtient un bon rendement en employant de l'acide azotique à 1,23 de densité et maintenant T = 50°. Quand le dégagement gazeux cesse de se produire, on réduit à 1/6 de son volume le contenu de la cornue, on transvase dans une capsule et on laisse cristalliser. Les eaux-mères, décantées et convenablement concentrées, laissent déposer de nouveaux cristaux d'acide oxalique.

Dans les arts on opère dans des chaudières de plomb. Le grand excès de matière organique oxydable empêche l'attaque du plomb par l'acide azotique.

2° Par l'action de la potasse sur la sciure de bois, à une température élevée.

Il se forme de l'oxalate de potasse que l'on transforme, à l'aide d'un lait de chaux, en oxalate de calcium, tandis que la potasse est régénérée.

Le précipité d'oxalate de calcium est décomposé par l'acide sulfurique ; il se forme du sulfate de calcium presque insoluble et l'acide oxalique rentre en solution. On évapore et on laisse cristalliser ;

3° Le procédé classique de Scheele consiste à transformer le sel d'oseille en oxalate de plomb et à décomposer le sel formé par l'hydrogène sulfuré.

Impuretés et purification.— D'après le mode de préparation, l'acide oxalique peut renfermer de l'acide azotique, de l'acide sulfurique, des sels de cuivre, de fer, de plomb, de potasse.

Ces corps seront reconnus par les réactions ordinaires.

On purifiera l'acide oxalique soit par sublimation et faisant cristalliser le produit ; dans cette opération, une partie est décomposée en eau, acide carbonique, acide formique et oxyde de carbone ; soit par cristallisations successives. C'est cette dernière méthode que j'ai suivie pour la purification de l'acide oxalique.

Propriétés. — L'acide oxalique cristallise avec deux molécules d'eau de cristallisation ; ces cristaux s'effleurissent à l'air et perdent leur eau à 100°. Ils sont très solubles dans l'eau et dans l'alcool. A 98°, ils fondent dans leur eau de cristallisation. Vers 160°, ils se subliment en partie.

Caractères.— 1° Chauffé sur une lame de platine, l'acide oxalique ne se carbonne pas, mais il disparaît complètement en brûlant avec une flamme bleue.

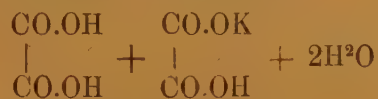
2° L'acide sulfurique dédouble l'acide oxalique en oxyde de carbone et acide carbonique.

3° Certains chlorures, le chlorure d'or, le chlorure mercurique, sont réduits par cet acide. Le premier laisse déposer de l'or métallique, le chlorure mercurique est ramené à l'état de chlorure mercurieux.

4° L'acide oxalique et mieux l'oxalate d'ammoniaque constitue un bon réactif pour les sels de calcium qu'il précipite

en blanc (oxalate de calcium). Cette réaction peut servir au dosage des sels de calcium.

5° Si l'on verse une solution concentrée d'acide oxalique dans une solution d'oxalate acide de potassium, il se formera un précipité blanc cristallin, appelé quadroxalate de potassium et qui correspond à la formule



Pharmacologie.— Ce corps est peu usité en pharmacie ; dans les laboratoires, il est d'un usage plus fréquent. Ingéré à la dose de 10 à 15 grammes, il produit des accidents toxiques.

Il agit sur le cœur et sur les centres nerveux dont il déprime rapidement les fonctions. A faible dose, il est rafraîchissant, légèrement diurétique. On l'administre en limonade et mêlé au sucre sous forme de pastilles, tablettes.

PIERRE DIVINE

Sulfate de cuivre cristallisé . . .	100
Alun	100
Nitrate de potasse	100
Camphre en poudre	5
(Codex).	

Introduisez dans un creuset le mélange des trois sels pulvérisés, chauffez jusqu'à ce que la fusion soit complète. Incorporez le camphre en poudre et coulez le mélange fondu sur une plaque de cuivre.

Coupez en fragments et conservez dans un flacon bien bouché.

Pharmacologie.— On prépare un collyre liquide de pierre divine en dissolvant 4 gram. de pierre divine dans 1 litre d'eau.

SAVON AMYGDALIN

On donne le nom de savon aux combinaisons que forment les oxydes métalliques avec les acides stéarique, oléique, margarique, etc.

Préparation. — Le savon amygdalin est le produit de l'action de la soude caustique sur l'huile d'amandes douces.

Soude caustique liquide à 1,33 . . . 1000 gr.

Huile d'amandes douces 2100 —

(Codex).

Ajoutez par portions et lentement la solution de soude à l'huile d'amandes douces préalablement mise dans un vase de verre ou de faïence.

Agitez afin d'obtenir un mélange exact.

Le mélange est exposé pendant quelques jours à une température de 18° à 20°. On continue à agiter de temps en temps avec une spatule en verre jusqu'à consistance de pâte molle.

Coulez-le dans des moules de faïence où il achèvera de se solidifier.

Pour l'usage médical, le savon doit être débarrassé de l'excès d'alcali par un ou deux mois d'exposition à l'air.

Caractères. — Le savon ainsi obtenu est blanc, solide, non gras. Il se dissout entièrement dans l'eau et dans l'alcool. Les acides décomposent sa solution aqueuse, l'huile qui s'en sépare est soluble dans l'alcool.

Les infusions végétales contenant un principe astringent ainsi que l'eau de chaux le précipitent de sa solution aqueuse.

Impuretés. — Le savon amygdalin peut renfermer du cuivre, du plomb, du fer, provenant des vases dans lesquels sa préparation a été faite.

Quelquefois on substitue à l'huile d'amandes douces des graisses animales. Cette fraude se reconnaîtra en dissolvant le savon dans l'alcool. S'il y a eu substitution, la solution obtenue restera gélatineuse, tandis que si le savon est pur, la solution deviendra fluide à la température ordinaire.

On pourrait encore isoler les acides gras pour en prendre le point de fusion.

Recherche des impuretés. — La présence du cuivre sera décelée par l'ammoniaque, qui donnera dans la solution aqueuse du savon une coloration bleue plus ou moins verdâtre selon la quantité de cuivre.

Le sulfhydrate d'ammoniaque donnera une coloration verdâtre, aux flocons blancs visqueux, dans la solution aqueuse d'un savon plombifère.

Le fer colorera le savon en jaune plus ou moins foncé.

L'alcali en excès sera décelé par la coloration brune que prendra le papier de curcuma au contact de la solution.

La rancidité, la mauvaise odeur et le mauvais goût indiquent qu'il a été préparé avec une huile de qualité inférieure.

FIN

Vu et permis d'imprimer
Montpellier, le 9 juin 1893.

P. le Directeur de l'Ecole,
L'Assesseur,
F. JEANJEAN.

LISTE DES PRÉPARATIONS

Acide chlorhydrique pur.

Sulfate de magnésie pur.

Carbonate d'ammoniaque,

Acide phosphorique médicinal.

Monosulfure de potassium.

Acide oxalique pur.

Pierre divine.

Savon amygdalinr
